

- [1] С. Н. Багаев, Е. В. Бакланов, В. П. Чеботаев. Письма в ЖЭТФ, 16, 344, 1972.
- [2] С. Н. Багаев, В. П. Чеботаев. Письма в ЖЭТФ, 16, 614, 1972.
- [3] Е. В. Бакланов. Тр. СНИИМ, вып. 9, 88, Новосибирск, 1971.
- [4] А. П. Кольченко, С. Г. Раутиан, Р. И. Соколовский. ЖЭТФ, 55, 1864, 1968.
- [5] Е. В. Бакланов, В. П. Чеботаев. ЖЭТФ, 62, 541, 1972.

Поступило в Редакцию 28 мая 1973 г.

УДК 539.194.01

О ФОРМЕ КОЛЕБАНИЯ В ОБЛАСТИ 2240 см^{-1} ПИВАЛОНИТРИЛА

В. М. Барышев и Р. Ш. Френкель

В качестве низкомолекулярных моделей нитрильной группы бутадиенитрильного каучука часто используют ацетонитрил, изобутиронитрил и пивалонитрил. При изучении системы методами колебательной спектроскопии (ИКС, СРР) вопрос об отнесении полос в колебательном спектре приобретает первостепенное значение, поскольку от решения этого вопроса во многом зависит успех интерпретации изменений спектральных характеристик во всевозможных химических превращениях.

Часто колебательную полосу при 2240 см^{-1} в низкомолекулярных нитрилах относят к колебанию только тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$. В работе [1] на основе теоретического анализа убедительно показана ошибочность такой интерпретации для ацетонитрила. Авторы [1] показали, что в колебании с частотой 2240 см^{-1} ацетонитрила наряду с колебанием связи $\text{C}\equiv\text{N}$ значительное участие ($\sim 60\%$ относительно связи $\text{C}\equiv\text{N}$) принимает связь $\text{C}-\text{C}$, примыкающая к связи $\text{C}\equiv\text{N}$.

Такой же результат в рамках решения механической задачи был получен нами для изобутиронитрила [2]. Однако для пивалонитрила такой результат не очевиден, поэтому в настоящей работе вычислена форма колебания в области 2240 см^{-1} пивалонитрила.

Молекула пивалонитрила относится к группе симметрии C_{3v} . Для расчета введена 41 естественная координата, между которыми существует пять дополнительных соотношений. Геометрические параметры взяты из [3].

Использовались силовые коэффициенты ацетонитрила [1] и парафинов [4] и в процессе расчета не уточнялись, поскольку авторы не ставили цели максимально приблизить рассчитанные частоты к экспериментальным. Крутильные колебания группы не учитывались. Ангармоничность колебаний учитывалась введением «спектроскопической массы» водорода.

Из векового уравнения 41-й степени с учетом дополнительных соотношений было выделено уравнение 9-й степени для симметричных колебаний (к этому типу симметрии относятся валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ и связей $\text{C}-\text{C}$).

Вычисленное значение интересующей нас частоты оказалось равным 2255 см^{-1} . Форма колебания такова, что если коэффициент, обусловленный колебанием связи $\text{C}\equiv\text{N}$, принять за 1, то коэффициент формы, обусловленный колебанием прилежащей связи $\text{C}-\text{C}$, равен -0.661 . Остальные коэффициенты пренебрежимо малы. Все вычисления производились по методике, описанной в [4].

Таким образом, в колебании при 2240 см^{-1} пивалонитрила, кроме связи $\text{C}\equiv\text{N}$, значительное участие принимает прилежащая связь $\text{C}-\text{C}$. Такой вывод означает, в частности, что изменение интенсивности колебательной полосы при 2240 см^{-1} ацетонитрила, изобутиронитрила и пивалонитрила во всевозможных модельных реакциях (замещение, комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и т. д.) может обуславливаться изменением состояния не только тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, но и прилежащей к ней связи $\text{C}-\text{C}$.

Литература

- [1] Е. М. Попов, В. П. Рощупкин. Опт. и спектр., сб. 2. Молекулярная спектроскопия, 166, 1963.
- [2] В. М. Барышев, Р. Ш. Френкель. Опт. и спектр., 1975.
- [3] R. L. Livingston, C. N. Ramachandra Rao. J. Am. Chem. Soc., 81, 3584, 1959.
- [4] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.

Поступило в Редакцию 9 августа 1973 г.